

51

Int. Cl.:

H 01 m, 27/0

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 21 k9, 27/08

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 796 043

Aktenzeichen: P 17 96 043.9

Anmeldetag: 21. August 1968

Offenlegungstag: 2. März 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Hochaktive Katalysatorelektrode zur anodischen Oxydation von flüssigen, im Elektrolyten von Brennstoffelementen gelösten Brennstoffen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Kohlmüller, Hans, 8520 Erlangen

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 27. 3. 1970

1796043

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT

Erlangen, 20. AUG. 1968  
Werner-von-Siemens-Str. 50

PLA 68/1495

Hochaktive Katalysatorelektrode zur anodischen Oxidation von flüssigen, im Elektrolyten von Brennstoffelementen gelösten Brennstoffen

Die Erfindung betrifft eine hochaktive Katalysatorelektrode zur anodischen Oxidation von flüssigen, im Elektrolyten gelösten Brennstoffen, insbesondere Hydrazin, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Im Elektrolyten gelöste Brennstoffe werden in Brennstoffelementen an Anoden umgesetzt, die meistens aus einem porösen oder nicht-porösen Trägermaterial bestehen und mindestens auf einer Seite mit Edelmetallen aktiviert sind. So ist in Electrochemical Technology, 1965, Seite 129 ein Hydrazin-Luft-Brennstoffelement be-

schrieben, in welchem als Anode eine mit Palladium aktivierte, gesinterte Platte aus Carbonylnickel eingesetzt ist.

Aus "Soviet Electrochemistry", Bd.3 (1967), Seite 5 ist weiterhin eine Kohleelektrode für mit Hydrazin betriebene Brennstoffelemente bekannt, auf deren Oberfläche sich als Katalysator Platin befindet.

Es hat sich nun gezeigt, daß bei der Abscheidung von Edelmetallen auf Trägermaterialien, insbesondere von Platin auf Nickelnetzen, nach den bekannten Verfahren in vielen Fällen nur eine geringe Haftfestigkeit erreicht wird. So wurde beobachtet, daß sich das Platin während des elektrochemischen Umsatzes teilweise von dem Trägermaterial ablöst und durch den dadurch bedingten schlechten Kontakt der ohmsche Widerstand der Elektrode erhöht wird. Auch wurde festgestellt, daß auf Nickelnetzen abgeschiedenes Platin nur eine geringe spezifische Oberfläche aufweist. Ähnliche Verhältnisse wurden bei der Abscheidung von Rhodium auf Nickelnetzen beobachtet. Außerdem sind Edelmetalle wegen ihrer geringen spezifischen Oberfläche leichter zu vergiften.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, eine Katalysatorelektrode zu finden, die sowohl eine hohe Aktivität als auch eine gute Haftfestigkeit auf dem Trägermaterial besitzt.

Die neue Katalysatorelektrode ist dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem elektronisch leitenden Trägermaterial besteht, auf dessen Oberfläche sich zunächst eine Raney-Nickel-Schicht und anschließend eine Edelmetall-Katalysatorschicht befindet.

Es ist zwar bereits bekannt, Raney-Metalle in Elektroden von Brennstoffelementen mit flüssigen, im Elektrolyten gelösten

## 3

Brennstoffen zu verwenden, jedoch war nicht voraussehbar, daß sie bei Anwendung als Katalysatorträger die Eigenschaften von Edelmetallen, insbesondere eines Palladium-Ruthenium-Gemisches, derart günstig beeinflussen. Raney-Katalysatoren zeichnen sich durch ein günstiges Ruhepotential und hohe katalytische Aktivität aus, sind jedoch gegen zu hohe Überspannungen und gegen Sauerstoff sehr empfindlich, so daß an ihrer Stelle oft die unempfindlicheren Edelmetallkatalysatoren eingesetzt werden.

Als Katalysatoren können sowohl die Edelmetalle Platin, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Palladium und Osmium als auch deren Gemische auf Raney-Nickel aufgetragen werden. Als besonders geeignet erwiesen sich Mischungen aus 10 bis 30 Gew.-% Ruthenium und 90 bis 70 Gew.-% Palladium.

Die Herstellung der neuen Elektrode erfolgt am besten in der Weise, daß die Raney-Nickel-Legierung zunächst auf einem elektronisch leitenden Träger, beispielsweise einem Netz oder einer Platte aus Kohle, Graphit oder Metallen, insbesondere Nickel und V<sub>2</sub>A-Stahl, elektrolytisch abgeschieden wird. Als Ausgangslösung werden hierbei Mischungen aus Nickel- und Zinksalzlösungen verwendet. Besonders gute Haftfestigkeiten werden auf Nickelnetzen dann erzielt, wenn das galvanische Bad aus 10 Gew.-% NiSO<sub>4</sub>, 3 % ZnSO<sub>4</sub> und 10 % Na (CH<sub>3</sub>COO) besteht und die Abscheidung innerhalb von 10 Minuten bei einer Stromdichte von 50 mA/cm<sup>2</sup> und 60° C durchgeführt wird. Festhaftende Raney-Legierungsschichten konnten aber auch aus einem Galvanisierbad, das aus 5 Gew.-% NiSO<sub>4</sub>, 5 Gew.-% ZnSO<sub>4</sub>, 3 Gew.-% NH<sub>4</sub>Cl und 10 Gew.-% NH<sub>4</sub>OH bestand, bei 20° C abgeschieden werden. Die

1796043

PLA 68/1495

Stromdichte betrug in diesem Beispiel ebenfalls  $50 \text{ mA/cm}^2$ .

Die Zusammensetzung des Galvanisierbades sowie die Abscheidungsbedingungen sind selbstverständlich nicht auf die beispielhaften Angaben beschränkt; so kann die Abscheidung auch bei Stromdichten von 10 bis  $200 \text{ mA/cm}^2$  vorgenommen werden. Auch kann die Raney-Legierung nach anderen bekannten Verfahren auf das elektrisch leitende Trägermaterial aufgebracht werden, z.B. mittels eines Bedampfungs- oder Flammprühverfahrens, wobei die Haftfestigkeit noch durch eine nachträgliche Temperung in einer Schutzgasatmosphäre, wie Stickstoff, bei 300 bis  $700^\circ \text{ C}$  erhöht werden kann. In den meisten Fällen wird jedoch die Haftfestigkeit so groß sein, daß eine derartige Nachbehandlung nicht erforderlich ist.

Die Aktivierung der aufgetragenen Raney-Legierung geschieht in an sich bekannter Weise durch Einbringen in eine wässrige Alkalimetalloxidlösung, z.B. 6 m KOH.

Nach der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Edelmetallkatalysatoren stromlos abgeschieden. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, bei dem Aktivierungsprozeß nur soviel von der inaktiven Komponente der Raney-Legierung herauszulösen, daß für die anschließende Edelmetallabscheidung noch eine äquivalente Menge zur Verfügung steht.

Gemäß weiteren Ausführungsformen der Erfindung kann jedoch auch der im Raney-Nickel gespeicherte Wasserstoff oder das Raney-Nickel selbst zur stromlosen Edelmetallabscheidung herangezogen werden. Die Edelmetallabscheidung kann - wie die Abscheidung der Raney-Legierung - auch elektrolytisch erfolgen.

209810/0628

BAD ORIGINAL

## 5

Da die spezifische Oberfläche der nach der Erfindung auf Raney-Nickel abgeschiedenen Edelmetalle sehr groß ist, erhält man auch bei sehr geringen Edelmetallmengen eine hohe katalytische Aktivität. So wurden in Lösungen aus 6 m KOH und 0,5 m Hydrazin bei 20° C noch mit 1 mg einer Palladium-Ruthenium-Mischung pro cm<sup>2</sup> ausgezeichnete Strom-Spannungs-Kurven erhalten.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das Raney-Nickel auch unmittelbar auf das Trägermaterial aufgebracht werden, und zwar derart, daß man die Netze oder Platten zunächst in eine geeignete Klebstofflösung, z.B. eine Dispersion von Polytetrafluoräthylen taucht und anschließend mit aktivem oder stabilisierten Raney-Nickelpulver beschichtet. Anstelle von Raney-Nickel kann auch Raney-Kobalt verwendet werden, doch wurden mit dem zuletzt genannten Metall in allen Fällen schlechtere Ergebnisse erzielt.

Anhand der beiliegenden Figuren 1 bis 5 wird nun der Gegenstand der Erfindung noch näher erläutert.

Fig. 1 zeigt die in einer Halbzelle an Elektroden nach der Erfindung aufgenommenen Strom-Spannungs-Kurven. Als Bezugselektrode diente hierbei - sowie in allen nachfolgenden Beispielen - eine Hg/HgO-Elektrode. Als Elektrolyt wurde eine 6 m KOH-Lösung; der 0,5 m Hydrazin zugemischt worden sind, verwendet. Die Katalysatorelektrode bestand jeweils aus einem Nickelnetz, auf das die Raney-Legierung galvanisch aus einer Lösung von 10 % NiSO<sub>4</sub>, 3 % ZnSO<sub>4</sub> und 10 % Na(CH<sub>3</sub>COO) bei 60° C und 50 mA/cm<sup>2</sup> abgeschieden worden war. Der Edelmetallgehalt der Katalysatorelektro-

den betrug in den angegebenen Beispielen  $1 \text{ mg/cm}^2$ .

Die Abscheidung der Edelmetalle bzw. Edelmetallmischungen erfolgte entweder stromlos durch Eintauchen in ein Abscheidungsbad oder elektrolytisch bei etwa  $30 \text{ mA/cm}^2$ . Das Bad bestand bei der in Kurve 1 eingesetzten Elektrode aus  $0,05 \% \text{ RhCl}_3$  und  $0,2 \% \text{ PdCl}_2$ , bei der in Kurve 2 aus  $0,03 \% \text{ IrCl}_3$  und  $0,18 \% \text{ PdCl}_2$ , bei der in Kurve 3 aus  $0,2 \% \text{ PdCl}_2$  und bei der in Kurve 4 aus  $0,03 \% \text{ RuCl}_3$  und  $0,15 \% \text{ PdCl}_2$ .

In Fig. 2 sind die unter gleichen Bedingungen wie in Fig. 1 erhaltenen Ergebnisse von Vergleichsversuchen dargestellt, wobei die Kurve 5 der in Fig. 1 wiedergegebenen Kurve 4 entspricht. In Kurve 6 sind die Strom-Spannungswerte einer Elektrode aufgetragen, bei der die Ruthenium-Palladium-Mischung unmittelbar auf dem Nickelnetz abgeschieden worden ist. Aus den Kurven 5 und 6 ist zu ersehen, daß mit Hilfe einer Zwischenschicht aus Raney-Nickel die Aktivität von Edelmetallkatalysator-Mischungen erheblich verbessert wird.

Eigenartigerweise wurde nur solchen Elektroden, bei denen die auf Raney-Nickel aufgebrachte Katalysatorschicht lediglich aus Platin bestand, im Vergleich zur platinieren Netzelektrode nur eine geringe Aktivitätssteigerung erzielt. Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß zwischen der Pd/Ru-Mischung und dem Raney-Nickel noch andere Wechselwirkungen auftreten. Kurve 7 enthält die Meßwerte einer platinieren Nickelnetz-Elektrode. Bei der zur Aufnahme der Kurve 8 benutzten Elektrode befand sich zwischen Nickelnetz und abgeschiedenem Platin eine Zwischenschicht aus Raney-Nickel.

209810/0628

JAS:ORIG:1

In weiteren Versuchen wurde das Verhalten von erfindungsgemäß hergestellten Elektroden über längere Betriebszeiten untersucht und mit dem einer platiniierten Nickelnetz-Elektrode verglichen. Die Versuchsergebnisse zeigt Fig. 4. Während das Potential von Elektroden mit einer Zwischenschicht aus Raney-Nickel über einen Zeitraum von 7 Tagen nahezu konstant bleibt bzw. nur geringfügig positiviert wird, nimmt das Potential der platiniierten Nickelnetz-Elektrode (Kurve 14) bereits nach 24 Stunden um etwa 155 mV zu. Bei Aufnahme der Kurve 11 war die Raney-Nickel-Zwischenschicht mit einer Mischung aus Palladium und Ruthenium (3:1), bei der Aufnahme der Kurve 12 mit Palladium und bei der Kurve 13 mit Platin beschichtet. Die Strombelastung betrug während den Messungen 30 mA/cm<sup>2</sup>.

Bei den in Fig. 5 wiedergegebenen Versuchsergebnissen wurde eine mit Palladium/Ruthenium katalysierte Elektrode nach der Erfindung in einem Brennstoffelement getestet. Der Elektrolyt bestand wie in den angeführten Beispielen ebenfalls aus 6 M KOH und 0,5 M N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Als Kathode diente eine Raney-Silber-Pulverelektrode mit 400 mg Ag/cm<sup>2</sup>. Das gegen eine Hg/HgO-Bezugselektrode gemessene Potential der Anode ist in Kurve 15 und das der Kathode in Kurve 16 aufgetragen. Die Kurve 17 gibt die Zellspannung wieder, die bei 0,75 V noch 100 mA/cm<sup>2</sup> beträgt und damit um etwa 200 mV höher liegt als die unter gleichen Versuchsbedingungen mit einer Netzelektrode ohne Raney-Nickel erhaltene Stromdichte.



8

In Fig. 3 wird schließlich noch gezeigt, daß mit Elektroden nach der Erfindung auch gegenüber den bekannten Raney-Nickel-Elektroden ein erheblicher technischer Fortschritt erreicht wird, wobei die Kurve 10 wieder der Kurve 4 in Fig. 1 entspricht und Kurve 9 mit einer Elektrode aufgenommen wurde, die mit einer Raney-Nickelschicht versehen war, also keine Edelmetalle enthielt.

---

8 Patentansprüche

5 Figuren

Patentansprüche

1. Hochaktive Katalysatorelektrode zur anodischen Oxidation von flüssigen, im Elektrolyten gelösten Brennstoffen, insbesondere Hydrazin, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem elektronisch leitenden Trägermaterial besteht, auf dessen Oberfläche sich zunächst eine Raney-Nickel-Schicht und anschließend eine Edelmetall-Katalysator-Schicht befindet.
2. Katalysatorelektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschicht aus 10 bis 30 % Ruthenium und 90 bis 70 % Palladium besteht.
3. Verfahren zur Herstellung der Katalysatorelektrode nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß auf einem elektronisch leitenden Trägermaterial eine Raney-Nickel-Schicht aufgebracht wird, auf die anschließend eine Edelmetall-Katalysatorschicht abgeschieden wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß aus einer wässrigen Lösung aus Nickel- und Zinksalzen eine Raney-Nickel-Legierung galvanisch auf dem Trägermaterial abgeschieden wird, aus der das Zink bei der anschließenden Aktivierung ganz oder teilweise herausgelöst wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mittels Flammsprühen eine Raney-Nickel-Legierung auf dem Trägermaterial aufgebracht wird, aus der die inaktive Komponente bei der anschließenden Aktivierung ganz oder teilweise herausgelöst wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelmetalle oder deren Mischungen stromlos abgeschieden werden.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Edelmetalle oder deren Mischungen galvanisch abgeschieden werden.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Raney-Nickel-Schicht ein Katalysatorgemisch aus 10 bis 30 % Ruthenium und 90 bis 70 % Palladium abgeschieden wird.

11  
Leerseite

21 k 9 27-08 AT: 21.08.1968

OT: 02.03.1972

1796043

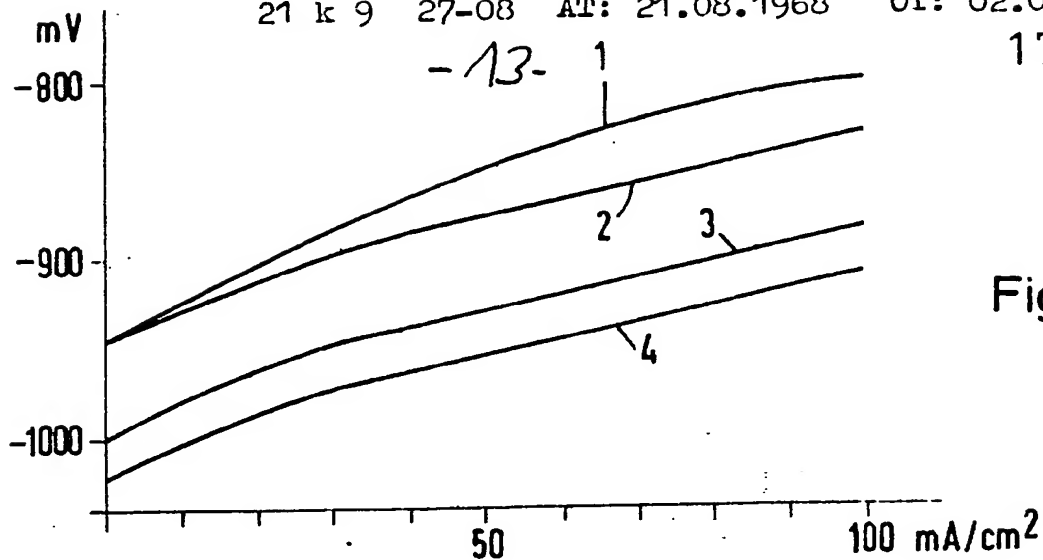


Fig. 1

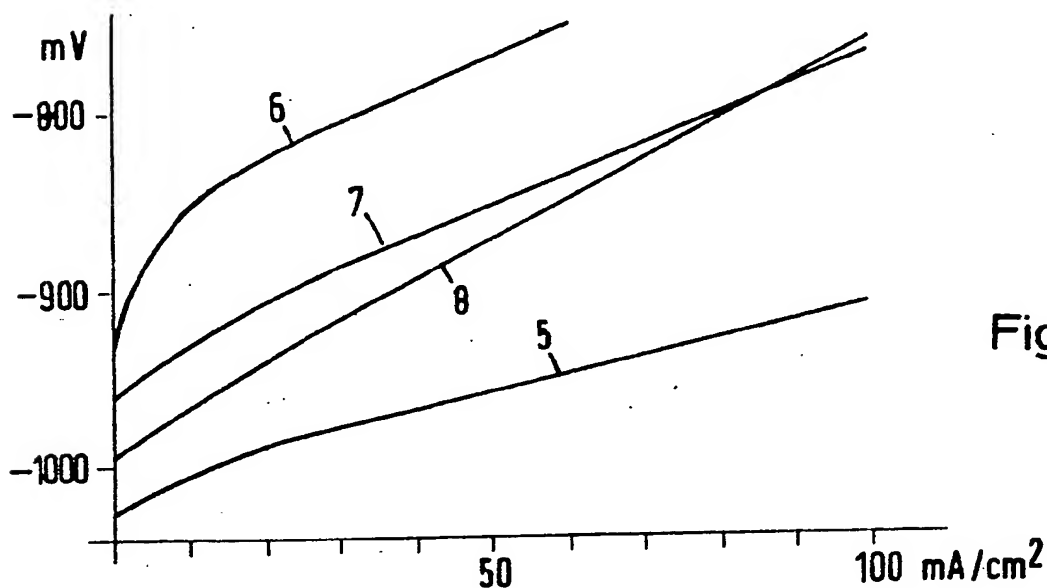


Fig. 2

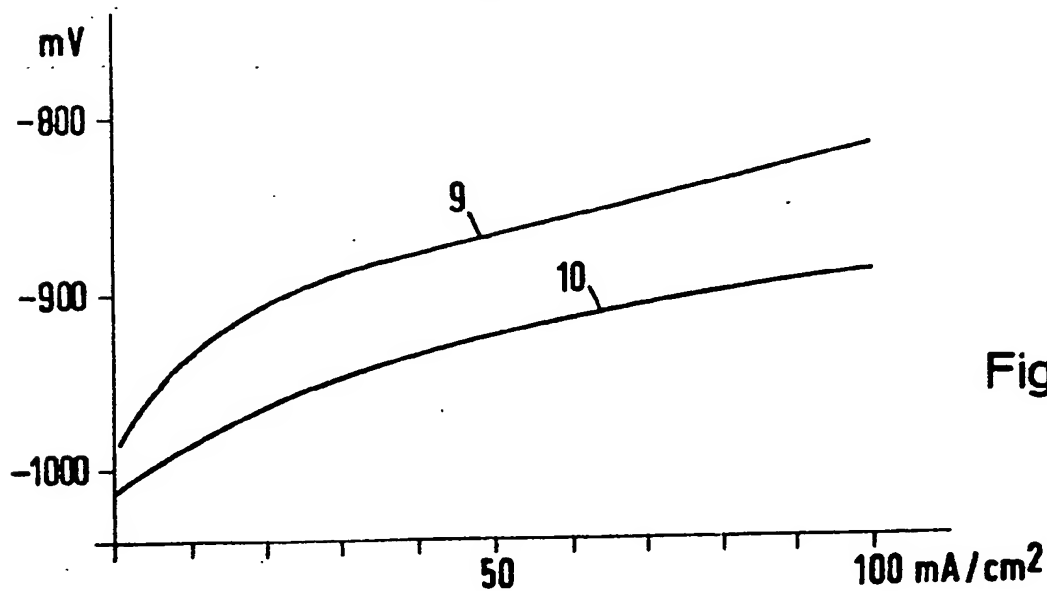


Fig. 3

209810/0628

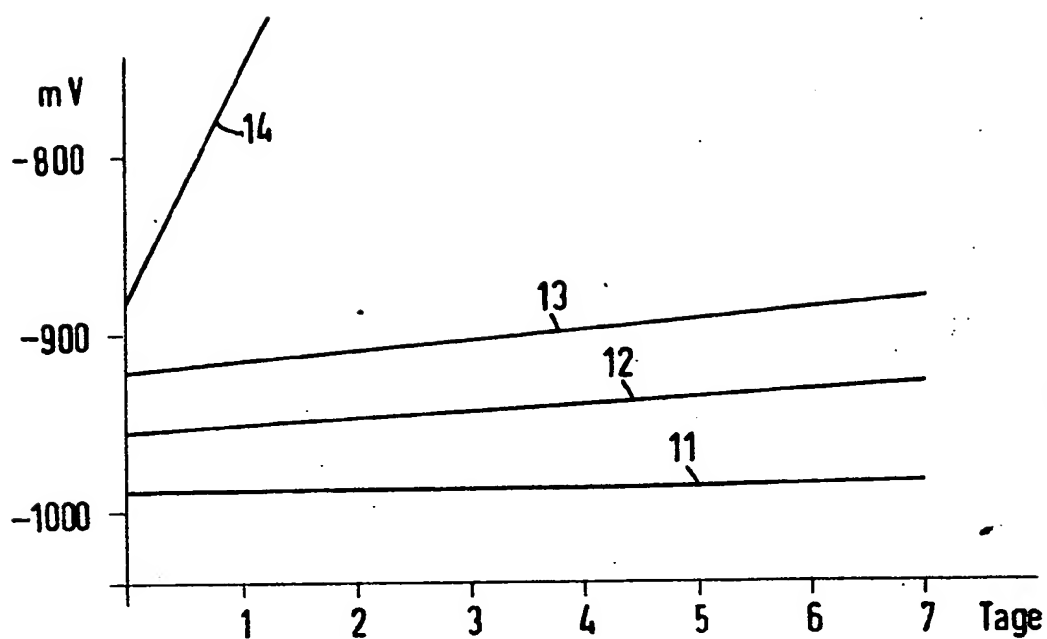


Fig. 4

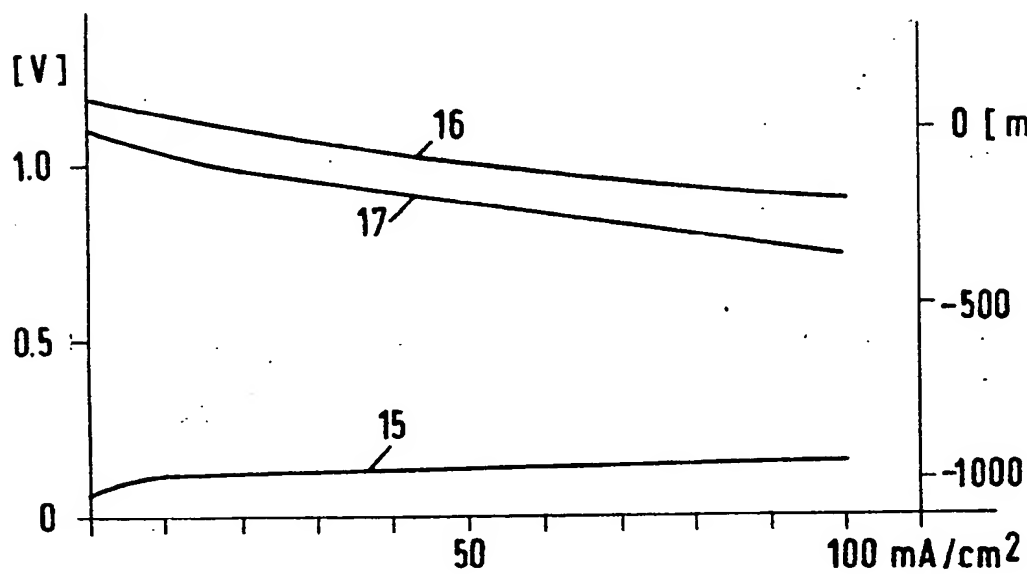


Fig. 5

**Family list**

6 family members for:

**DE1796043**

Derived from 5 applications.

[Back to DE179](#)

- 1 **METHOD OF PRODUCING A CATALYZER ELECTRODE FOR OXIDATION OF LIQUID FUEL**  
Publication info: **CA955645 A1** - 1974-10-01
- 2 **Hochaktive Katalysatorelektrode zur anodischen Oxydation von fluessigen,im Elektrolyten von Brennstoffelementen geloesten Brennstoffen**  
Publication info: **DE1796043 A1** - 1972-03-02
- 3 **Verfahren zur Herstellung einer hochaktiven Katalysatorelektrode zur anodischen Oxydation von fluessigen,im Elektrolyten von Brennstoffelementen geloesten Brennstoffen**  
Publication info: **DE1912147 A1** - 1970-10-01
- 4 **No English title available**  
Publication info: **FR2017170 A5** - 1970-05-22  
**FR2017170 B1** - 1974-05-03
- 5 **No English title available**  
Publication info: **GB1268236 A** - 1972-03-22

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide